

## OPTICAL GLASS

Publication number: JP55121925 (A)

Publication date: 1980-09-18

Inventor(s): NAKAHARA MUNEO

Applicant(s): OBARA OPTICAL GLASS

Classification:

- international: C03C3/068; C03C 3/14; C03C3/155; C03C3/23; C03C3/062; C03C3/12; (IPC1-7): C03C3/14; C03C3/30

- Europeans:

Application number: JP19790028758 19790314

Priority number(s): JP19790028758 19790314

Also published as:

 JP61059254 (B) JP1390000 (C)

Abstract of JP 55121925 (A)

**PURPOSE:** To provide specific optical parameters to optical glass and to enhance its resistance to devitrification and chemicals, by using specific composition including B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and one or more of SrO and BaO. **CONSTITUTION:** This optical glass contains, in wt%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20-35%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30-50%, ZnO: 1-14%, ZrO<sub>2</sub>: 2-8%, TiO<sub>2</sub>: 2-11%, either one or both of SrO and BaO: 1 to less than 5%, and further includes SiO<sub>2</sub>: 0 to less than 5%, Li<sub>2</sub>O: 0-0.5%, Na<sub>2</sub>O: 0-0.5%, K<sub>2</sub>O: 0-0.5%, MgO: 0-10%, CaO: 0-5%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0-7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-3%, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-0.1%, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-0.1%, and fluoride replacing part or total of oxides of one or more of the above metal elements in total amount of 0-1% based on F<sub>2</sub>. This glass has optical parameters: refractive index (Nd)= 1.77-1.88 and Abbe's number (nu<sub>d</sub>)=45-55.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭55—121925

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 3/30  
3/14識別記号  
1 0 1庁内整理番号  
7417—4G

⑫ 公開 昭和55年(1980)9月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 光学ガラス

⑯ 特 願 昭54—28758  
⑯ 出 願 昭54(1979)3月14日  
⑯ 発 明 者 中原宗雄相模原市小山1丁目15番46号  
⑯ 出 願 人 株式会社小原光学硝子製造所  
相模原市小山1丁目15番30号  
⑯ 代 理 人 弁護士 羽柴隆

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 光学ガラス

## 2. 発明の概要

重量パーセントで、下記の組成からなり、屈折率 ( $N_d$ ) = 1.77~1.86、アブベ数 ( $v_d$ ) = 45~36の範囲の光学恒数を有する光学ガラス。

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~35%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30~50%
ZnO	1~14%
ZrO <sub>2</sub>	2~8%
TiO <sub>2</sub>	2~11%
SiO <sub>2</sub> および/またはBaO	1~5%未満、
SiO <sub>2</sub>	0~5%未満、
Li <sub>2</sub> O	0~0.5%
Na <sub>2</sub> O	0~0.5%
K <sub>2</sub> O	0~0.5%
MgO	0~10%
CaO	0~5%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~7%

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~3%
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.1%
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.1%

および上記各金属元素の一種または二種以上の酸化物の一部または全部と置換した化合物のF<sub>2</sub>としての合計、 0~1%。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、基本的にはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO - ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub>および/またはBaO系からなり、屈折率 ( $N_d$ ) = 1.77~1.86 およびアブベ数 ( $v_d$ ) = 45~36の範囲の光学恒数を有する光学ガラスに関する。従来、人体に有害なTb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCdO等の成分を含有せず、しかも上記本発明のガラスと同等の光学恒数を有するガラスが、特開昭48-59116号、同48-88106号および同50-53413号等の公報によつて知られている。これらに示されたガラスは、それぞれB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>および/またはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

$Nb_2O_5$  および／または  $Ta_2O_5$  -  $B_2O_3$  系および  $B_2O_3$  -  $SiO_2$  -  $La_2O_3$  -  $ZnO$  系のガラスであるが、いずれも耐失透性または化学的耐久性が不十分であり、また  $ZnO$  を比較的多量に含有する場合は、ガラスを熔融する際、分相を生じて均質化しがたない。

また、特開昭49-21408号、同49-55705号および同50-14712号等の公報にも、上記と同様の光学係数を示す珪酸ランタン系ガラスが開示されているが、これらに示されたガラスは、いずれも実際には  $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  および  $WO_3$  等の高価な原料を一種または二種以上組合わせて比較的多量に使用しなければならぬ欠点がある。

本発明の目的は、上記光学性能を有し、かつ、従来のガラスにみられる欠点を解消した組成の光学ガラスを得ることにある。本発明者は、この目的を達成するため鋭意試験研究を重ねた結果、 $B_2O_3$  -  $La_2O_3$  系 -  $ZnO$  -  $ZrO_2$  系に  $TiO_2$ 、 $SrO$  および／または  $BaO$  を必須成分として添加することにより、

所望の光学係数を有し、有価な原料および多量の高価な原料を含まず、耐失透性、化学的耐久性、耐熱性および光線透過性に優れた新規なガラスを見出すことができ、本発明を完成した。

上記目的を達成するための本発明にかかる光学ガラスは、重量パーセントで、 $B_2O_3$  20～35%、 $La_2O_3$  30～50%、 $ZnO$  1～14%、 $ZrO_2$  2～8%、 $TiO_2$  2～11%、 $SrO$  および／または  $BaO$  1～5%未満、 $SiO_2$  0～5%未満、 $Li_2O$  0～0.5%、 $Na_2O$  0～0.5%、 $K_2O$  0～0.5%、 $MgO$  0～10%、 $CaO$  0～5%、 $Nb_2O_5$  0～7%、 $Al_2O_3$  0～3%、 $As_2O_3$  0～0.1%、 $Sb_2O_3$  0～0.1%、および上記各元素の一種または二種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物のFとしての合計0～1%の組成からなる。

本発明にかかるガラスの各成分の組成範囲を上記のとおり限定した理由は、つぎのとおりである。

すなわち、 $B_2O_3$  を、とくに20～35%の範囲で用いる理由は、本発明のガラス組成において概ね

- 3 -

- 4 -

$B_2O_3$  の量が20%未満であると、失透化傾向が増大して、ガラスは不安定となり、また35%を超えると、熔融の際に分相傾向が増大し、ガラスを均質化しがたくなるからである。

$La_2O_3$  は、その量が30%未満であると、本発明の目的とする光学性能を満足しがたくなり、また50%を超えると、失透傾向が増大してガラスは不安定となる。

$ZnO$  は、屈折率とアブ数を高め、失透傾向を防止する効果があるが、その量が1%未満ではこれらの効果が十分でなく、また本発明のガラスにおいては、 $ZnO$  が14%を超えると、逆に失透傾向が著しく増大したり、化学的耐久性が低下したりするので、多量の  $ZnO$  の使用は適当でない。それ故、 $ZnO$  は、とくに14%以内に限定して用いる。

$ZrO_2$  は、屈折率を高め、失透傾向を防止する効果があるが、その量が2%未満ではこれらの効果が十分でなく、また8%を超えるとガラス中に未溶解物を生じやすくなる。

$TiO_2$  は、本発明のガラスにおいて、屈折率を高

め、アブ数を減少させるほか、失透傾向を防止し、化学的耐久性を向上させる重要な成分であるが、その量が2%未満ではこれらの効果が十分でない。また、 $TiO_2$  の含有量とともにガラスの光線透過率が悪化し、着色を増すか、ガラスを酸性雰囲気で熔融すると着色が減少するので、その量は11%まで含有させることができる。

本発明のガラスにおいては、上記着色性の改善のため珪酸塩原料を用い酸性雰囲気中でガラスを熔融するといいが、種々の珪酸塩原料のうち、ガラスの失透を防止しつつ、この目的を果すためには、とくに  $SrO$  および／または  $BaO$  の酸化物を形成させる原料として珪酸塩原料を用いるのが望ましい。しかし、ガラス中に含有される  $SrO$  および／または  $BaO$  成分の合計量が1%未満では上記効果が十分でなく、また5%以上ではかえってガラスは失透を生じやすくなる。それ故、 $SrO$  および／または  $BaO$  成分の合計量は、とくに1%以上5%未満の範囲内に限定しなければならない。

本発明のガラスにおいては、以上の成分の性が

- 5 -

- 6 -

に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の成分の1種以上を必要に応じて適宜用いて、ガラスの耐熱成形性、耐失透性、化学的耐久性を向上し、また光学性能を多様化することができる。

すなわち、 $\text{SiO}_2$  は、ガラスの粘性を高めて失透傾向を防止しつつ成形作業を容易にし、また化学的耐久性を向上させるが、その量が5%以上では逆に失透傾向が生じやすくなるので、とくに5%未満の少量を用いる。

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  は、 $\text{SiO}_2$  原料のガラス中への溶解を促進し、またガラスの分相を抑制する効果があるが、これらの量がそれぞれ0.5%を超えるとガラスは失透しやすくなる。

$\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  は、 $\text{SiO}_2$  原料のガラス中への溶解を促進し、さらに  $\text{MgO}$  は化学的耐久性を向上させ、また  $\text{CaO}$  はアブ数を大きくする効果があるが、これらの量がそれぞれ10%および5%を超えると、いずれもガラスが失透しやすくなるので好ましくない。

- 7 -

たガラスの屈折率 ( $N_d$ )、アブ数 ( $\nu_d$ )、失透析出試験および化学的耐久性試験の測定データとも表1に示した。

ここで、失透析出温度の測定方法は、白金網上に置いた径径1~2mmのガラス試料を温度傾斜炉中で30分間保持した後、炉外に取り出し、顕微鏡で観察して、結晶析出開始温度を求めたものである。また、化学的耐久性試験は、耐水性および耐酸性について、日本光学硝子工業会規格 JOGIS-06-1975 の測定法に準じて行つた。すなわち、標準調ふるい420~580  $\mu\text{m}$  内にとどまる粉末ガラス原料を99%以上の試験（耐水性試験では純水、耐酸性試験では0.01N硝酸水溶液）中に60分間浸漬して、処理前後の試料の減量率（%）を求め、減量率により表Aに示した6段階に区分する方法によつた。

なお、表2は従来組成のガラス例につき、同様にして得た試験データを示したものである。

表1および2から明らかなとおり、本発明の実施例のガラスは、いずれも目標の光学係数を有し、

- 9 -



特開55-121925(3)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラスの分相傾向を防止し、化学的耐久性を増大させるのに有効であるが、その量が3%を超えると失透傾向が増大する。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  は、屈折率を高め、アブ数を小さくするのに有効であるが、その量が7%を超えるとガラスが着色しやすくなるので好ましくない。

$\text{As}_2\text{O}_3$  および  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、ガラスの澄清剤として用いられるが、これらの量がそれぞれ0.1%を超えるとガラスは着色しやすくなる。

弗素は、上述の一種以上の金属酸化物の一部または全部をそれらの金属の弗化物、たとえば  $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$  および  $\text{LaF}_3$  等で置換してガラスに含有させることにより、ガラスの精練性と化学的耐久性を向上させ、またアブ数を大きくすることができる。しかし、弗素 ( $\text{F}_2$ ) は、その量が1%を超えると、ガラスを精練する際に弗素成分の揮発が大きくなり、均質なガラスを得がたくなる。

なお、本発明のガラスは、着色を避けるため、 $\text{WO}_3$  や  $\text{PbO}$  等の成分を共存させるべきではない。

つぎに、本発明のガラスの典型組成例を得られ

- 8 -

従来のガラスにくらべ失透析出温度が一段と低く安定であり、そのうえ耐水性および耐酸性が一層改善されている。

以上述べたとおり、本発明の  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SrO}$  および/または  $\text{BaO}$  系光学ガラスは、屈折率 ( $N_d$ ) = 1.77 ~ 1.86、アブ数 ( $\nu_d$ ) = 45 ~ 36 の範囲の光学係数を有し、これと同等の光学係数を示す従来のガラスにくらべて、耐失透性と化学的耐久性に優れている。また、光透過性能が非常に良好であり、かつ、原料価格を低減させ得る等の効果がある。

本発明の光学ガラスは、混合原料を白金坩堝等に投入して1200~1350℃で溶融し、攪拌と均質化を行い、950~1100℃程度まで降溫した後、金網に網込んで徐冷することにより容易に製造することができる。

出願人 株式会社小原光学硝子製造所

代理人 羽 榮 雄

- 10 -

表 1.

(単位:重量パーセント)

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	30	33	32	30	29	33	30	25	30	30.5	20	30	29
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.5	45	45	43.5	40	45	30	41	42	50	40	45	40	41
ZnO	7	13	1	13	13	13	13	6	14	3	11.5	13	9	10
ZrO <sub>2</sub>	8	5	6	5	5	5	7	7	6	5.5	2	6	5	4
TiO <sub>2</sub>	5	6	11	3.5	9	5	9	9	6	5	7	9	8	8
SrO	4.5	1												
BaO			4	3	3	3	4	3	4	3	4.5	3	3.5	3.5
SiO <sub>2</sub>							4	4	3	3.5	4.5	4	4	4
Li <sub>2</sub> O													0.5	
Na <sub>2</sub> O														0.5
K <sub>2</sub> O														
MgO														
CaO														
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>														
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
SrF <sub>2</sub>														
LaF <sub>3</sub>														
Nd	1.7750	1.8062	1.8184	1.7785	1.8162	1.8035	1.7716	1.8004	1.8118	1.7901	1.7730	1.8526	1.7867	1.7890
φd	43.4	41.0	36.4	44.6	38.0	42.0	38.8	38.5	40.4	44.1	41.5	37.0	40.3	40.4
矢張り作温度(℃)	1030	985	1045	1055	955	1030	950	980	1030	1040	940	970	910	915
耐水性(級)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐酸性(級)	3	3	2~3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3

(1)

(単位:重量パーセント)

成分	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	30	31	28	30	30	30	26	30	29	26	26	25.5	30.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	40	33	38	40	35	37	42	43.9	40.2	43	41.5	40	46.5
ZnO	9.5	10	10	8	10	13	11	12	13	12	11	13	13.5	10
ZrO <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	6	6	5.1	5	6	6	5.5	5.5	5.5
TiO <sub>2</sub>	9	7	9	8	7	9	9	6	5	2	4	6	6	5.5
SrO														
BaO	3	3	3	3	3		4	2		3	3	1		
SiO <sub>2</sub>	4		2			3.5				3		2	2	3.5
Li <sub>2</sub> O														2.0
Na <sub>2</sub> O														
K <sub>2</sub> O	0.5													
MgO		5	7	10										
CaO					5									
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								2.8		4.8	7			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.5	3						0.5	0.5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								0.1						
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0.1					
SrF <sub>2</sub>														
LaF <sub>3</sub>														
Nd	1.7901	1.7910	1.7753	1.7919	1.7884	1.7917	1.8007	1.8082	1.7975	1.7847	1.8302	1.7799	1.8009	1.8032
φd	38.6	40.7	38.9	40.6	40.7	38.5	38.3	39.0	42.2	42.1	39.8	40.8	40.9	42.0
矢張り作温度(℃)	975	980	1005	1025	1050	930	990	1000	1025	960	1015	1010	1015	1030
耐水性(級)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐酸性(級)	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3

(2)

表 2.

(単位:重量パーセント)

成	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	19	7	3	27	28	25	25	25
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	35	47	15	20	34	35	35	15
ZnO	6		18	15	30	22	25	25	40
ZrO <sub>2</sub>	5	3	5	8	5	6		7.5	2.5
TiO <sub>2</sub>	10		3	6	5				5
BaO	16	17		25					
SiO <sub>2</sub>	16	8	15	25	3	2			5
CaO	12								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3						
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		10		3	10	8			5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		8					5	7.5	
WO <sub>3</sub>			2				10		2.5
Nd	1.800	1.8016	1.8273	1.7735	1.8039	1.7882	1.7843	1.7943	1.7740
nd	37.5	40.9	40.9	38.3	36.1	42.9		44.3	37.2
失透析出温度(℃)	>1150	>1150	>1150	>1150					
耐水性(級)					1	1	3	2	1
耐酸性(級)					4	4	4	4	4

表 A

級	1	2	3	4	5	6
減量率(%)						
耐水性	<0.05	0.05≤<0.10	0.10≤<0.25	0.25≤<0.60	0.60≤<1.10	1.10%
耐酸性	<0.20	0.20≤<0.35	0.35≤<0.65	0.65≤<1.20	1.20≤<2.20	2.20%